

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216534

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/06
C23C 14/32

(21)Application number : 06-023618

(71)Applicant : RIKEN CORP

(22)Date of filing : 27.01.1994

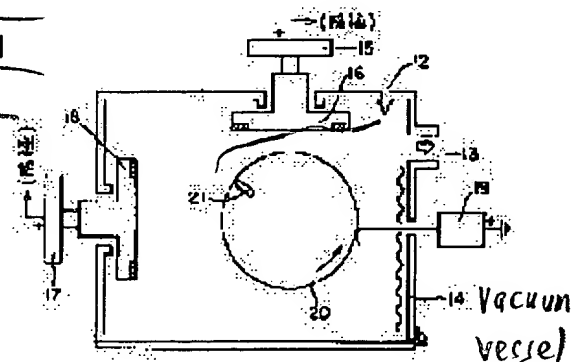
(72)Inventor : OYA MASANORI
TAKIGUCHI KATSUMI

(54) WEAR RESISTANT FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a wear resistant film having high adhesion, flexibility, and toughness by forming a film of conjugated structure, composed of a mixture consisting of metal chromium, Cr₂N type chromium nitride, and CrN type chromium nitride, on the surface of a material to be treated.

CONSTITUTION: A first target 16 and a second target 18, to both of which metal chromium is set, are disposed in a vacuum vessel 14 so that the first target 16 is near a material 21 to be treated and the second target 18 is far from the material to be treated. The inside of the vacuum vessel 14 is evacuated to vacuum and arc discharge is allowed to occur at the targets 16, 18 to evaporate metal chromium, and bias voltage is impressed from a bias electric power source 19 on the material 21 to be treated and gaseous nitrogen is introduced through an inlet 12 to perform film formation. At this time, the ionized metal grains evaporated from the first target 16 deposit metal chromium on the material 21 to be treated, and the metal ions evaporated from the second target 18 deposit Cr₂ type chromium nitride and CrN type chromium nitride, by which the wear resistance film composed of conjugated structure can be formed on the material 21 to be treated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2809984
[Date of registration] 31.07.1998
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07216534 A**(43) Date of publication of application: **15 . 08 . 95**

(51) Int. Cl.

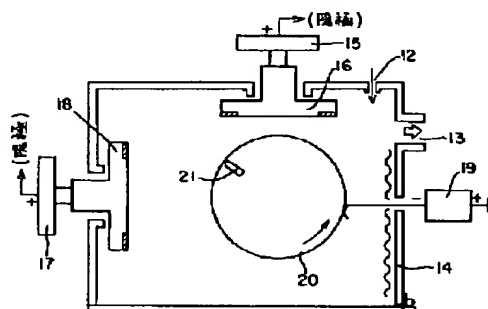
C23C 14/06
C23C 14/32(21) Application number: **06023618**(22) Date of filing: **27 . 01 . 94**(71) Applicant: **RIKEN CORP**(72) Inventor: **OYA MASANORI**
TAKIGUCHI KATSUMI(54) **WEAR RESISTANT FILM AND ITS PRODUCTION** be treated.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PURPOSE: To form a wear resistant film having high adhesion, flexibility, and toughness by forming a film of conjugated structure, composed of a mixture consisting of metal chromium, Cr_2N type chromium nitride, and CrN type chromium nitride, on the surface of a material to be treated.

CONSTITUTION: A first target 16 and a second target 18, to both of which metal chromium is set, are disposed in a vacuum vessel 14 so that the first target 16 is near a material 21 to be treated and the second target 18 is far from the material to be treated. The inside of the vacuum vessel 14 is evacuated to vacuum and arc discharge is allowed to occur at the targets 16, 18 to evaporate metal chromium, and bias voltage is impressed from a bias electric power source 19 on the material 21 to be treated and gaseous nitrogen is introduced through an inlet 12 to perform film formation. At this time, the ionized metal grains evaporated from the first target 16 deposit metal chromium on the material 21 to be treated, and the metal ions evaporated from the second target 18 deposit Cr_2 type chromium nitride and CrN type chromium nitride, by which the wear resistance film composed of conjugated structure can be formed on the material 21 to



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216534

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 2 3 C 14/06 | L | 8414-4K | | |
| 14/32 | A | 8414-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-23618

(22) 出願日 平成6年(1994)1月27日

(71) 出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72) 発明者 大矢 正規

新潟県柏崎市北斗町1番37号 株式会社リケン
柏崎事業所内

(72) 発明者 滝口 勝美

埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会社リケン
熊谷事業所内

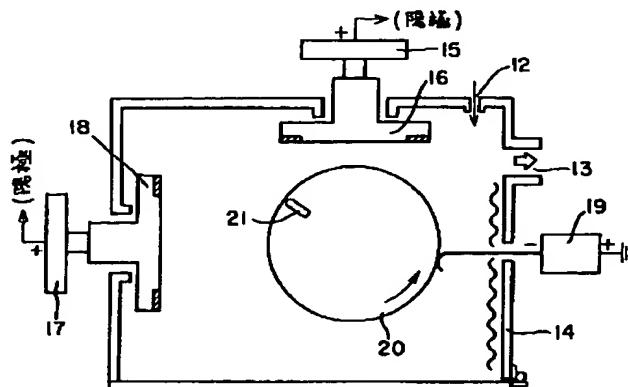
(74) 代理人 弁理士 桑原 英明

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性皮膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 複数の金属クロム蒸発源を備えたイオンプレーティング法において、個々の金属クロム蒸発源と被処理物との間の距離を夫々異なるように選択し、窒素ガス下でイオンプレーティングを行うことにより、金属クロム及び窒化クロムとの混合物からなる複合組織である皮膜を被処理物表面に形成する。

【効果】 耐摩耗性、密着性、柔軟性及び靱性にすぐれた皮膜であり、皮膜の剥離、亀裂を発生し難い。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属クロム、 Cr_2N 型の窒化クロム及び CrN 型の窒化クロムの混合物からなる複合組織であることを特徴とする耐摩耗性皮膜。

【請求項 2】 金属クロム及び CrN 型の窒化クロムの混合物からなる複合組織であることを特徴とする耐摩耗性皮膜。

【請求項 3】 複数の蒸発源を用いるイオンプレーティング方法に於いて、被処理物と各蒸発源との間の距離を異にすることを特徴とする請求項 1 又は 2 の耐摩耗性皮膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性、耐焼き付き性に優れ、且つ密着性に優れた高硬度のイオンプレーティング皮膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関におけるピストンリングや圧縮機のペーンのような摺動部材の摺動表面は高い摺動性能が要求され、硬質クロムメッキが優れた性能を有することから、従来から用いられてきた。しかし、近年内燃機関の高出力化や排気ガス対策、軽量化などから、これら部材表面の受ける負荷は増大してきており、従来の硬質クロムめっき皮膜では耐摩耗性が不足するようになり、より過酷な条件下でも使用できる皮膜の開発が望まれている。このような要望に応える発明として、実願昭 58-21604 及び特願昭 62-316965 号が開示されている。実願昭 58-21604 号は、 CrN 型の窒化クロムからなる皮膜を設けたピストンリングに関するものであり、特願昭 62-316965 号は、 Cr_2N 型の窒化クロムと CrN 型の窒化クロムの複合組織の膜を有することを特徴としたピストンリングに関するものである。そして、これらピストンリングは、該窒化クロム膜の優れた摺動性能により、硬質クロムめっきを施したピストンリング以上の性能を得ている。

【0003】しかしながら、該窒化クロム皮膜は所謂セラミック皮膜であり非常に硬質で脆く、ペーン等の摺動部品の耐摩耗性皮膜として用いた場合に、その使用中に欠けや剥離を生じ易く、時には相手材を異常に摩耗させるという問題を生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、窒化クロム皮膜が有する前記のような問題点を解消し、ペーン等の摺動部品の摺動に於いても、良好な耐摩耗性を有し、且つ剥離や欠けを生じない皮膜とその製造方法を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の課題を解決するため、本発明は摺動部材の摺動面に、例えばイオンプレーティング法により耐摩耗性皮膜を形成させるに

あたり、その皮膜が金属クロム、 Cr_2N 型窒化クロム及び CrN 型窒化クロムの混合物よりなり、かつ金属クロムが皮膜各部に分散されている複合組織である皮膜、又は金属クロム及び CrN 型窒化クロムの混合物よりなり、かつ金属クロムが皮膜各部に分散されている複合組織である皮膜及びそれらの皮膜を形成するため、金属クロム蒸発源を複数個備えたイオンプレーティング法を使用し、反応ガス分圧及び各金属クロム蒸発源と被処理物表面との距離を異なる様調整することにより、蒸発クロムと反応ガスとの反応速度を制御し、目的とする耐摩耗性皮膜を形成させる皮膜製造方法を提供するものである。反応ガス分圧及び金属クロム蒸発源と被処理物表面との距離を調整することにより皮膜各部に分散している金属クロム Cr_2N 及び CrN の量を適宜調整することが可能である。

【0006】本発明の各皮膜は軟質の金属クロムが含まれているので、窒化クロムのみからなる皮膜に比べ靱性にすぐれ、密着性及び欠け易さが改善されているので使用時に於いても、欠けや剥離が発生しにくく、相手材を異常摩耗させることがない。また、本発明の皮膜中の金属クロム量は低く押さえられるので、腐食にも強く、従ってディーゼルエンジンのピストンリング等の腐食環境下での摩耗にも強く用いることができる。

【0007】また、本発明の該皮膜は、複数個有する各蒸発源と被処理物の被処理表面との間の距離を異にし、イオンプレーティングを行なうことによって得られるので容易にえられ、且つ再現性にすぐれる。従来のイオンプレーティング法に於いては、イオンプレーティング時の条件である窒素濃度を変化させることによって、金属とその窒化物からなる複合組織の皮膜を得ている（例えば、特願昭 59-207986 号）ので、窒化クロムのような 2 種類の窒化物が存在する金属においては、金属クロムと Cr_2N 型の窒化クロムからなる複合皮膜や Cr_2N 型の窒化クロムと CrN 型の窒化クロムとからなる複合皮膜のみしか得られなかった。本方法では、金属の複数の蒸発源と被処理物表面との距離を変化させることにより、同じ窒素ガス圧の条件のもとで、蒸発金属粒子の窒素分子との反応確率を異ならせることによって、金属のまま析出する蒸発粒子と高度に窒化した窒化物の複合組織を得ることができる。

【0008】

【実施例】以下に実施例を示して具体的に本発明を説明する。図 1 に本発明に用いられるイオンプレーティング装置の一例を示す。この装置は反応ガス（窒素ガス、アンモニアガス等）入口 12、排気口 13 を有する真空容器 14 を備え、真空容器 14 内に、アーク電源 15 の陽極に接続された第一ターゲット 16 とアーク電源 17 の陽極に接続された第二ターゲット 18 が配置されている。第一、及び第二ターゲットには金属クロムがセットされている。尚、第一ターゲットと第二ターゲットは被処理物体表面よりの距離が異なって設置されている。さ

らに、真空容器 14 内にはバイアス電源 19 に接続された回転テーブル 20 が配置され、回転テーブル 20 上には、被処理物本体 21 が設置されている。

【0009】次に、このイオンプレーティング装置を用いて、被処理物 21 に本発明皮膜を形成する方法について説明する。上述のように、第一ターゲット、第二ターゲット及び被処理物本体 21 を配置したあと、排気口 13 より排気して、真空容器 14 内を 3.0×10^{-3} torr 以下の真空状態にする。そしてターゲット 16、18 にアーク放電を発生させ、金属クロムを蒸発させると共に、被処理物本体 21 にバイアス電圧を約 -800 V 印加して、クロムイオンによるボンバードクリーニング及び加熱を行なう。其の後反応ガスである窒素ガスを 12 より導入して、皮膜の形成を行なう。尚この時、被処理物 21 のバイアス電圧を -200 V へと変化させる。

【0010】この皮膜形成時において、第一ターゲットから蒸発した金属イオン粒子は、被処理物表面との距離が短いため、反応ガスの窒素分子と衝突する確率は低く、従って、ガス圧と距離の選択によっては、金属のまま被処理物上に析出させることが可能である。また、第二ターゲットより蒸発した金属イオン粒子は該第一ターゲットより被処理物表面との距離が離れているので、反応ガスの窒素分子と衝突する確率は高く、ガス圧と距離との選択によって、 Cr_2N 型の窒化クロム、 Cr_3N 型の窒化クロムと CrN 型の窒化クロムの混合物あるいは CrN 型の窒化クロムと各種の窒化クロムを析出させることができる。すなわち、ガス圧を選択し、第二ターゲットの距離を、前記各種窒化クロムのできる距離に固定し、また第一ターゲットを金属クロムが析出する距離に固定した状 *

* 態で、イオンプレーティングを行なうことにより、金属クロムと各種の窒化クロムからなる複合組織の皮膜を作成することができる。

【0011】また、各ターゲットに流すアーク電流の比を適宜選択することにより金属クロムと窒化クロムの複合比を変えた複合組織の皮膜を得ることもできる。さらに、同様に各ターゲットに流すアーク電流比を時間と共に連続的に変化させれば、被処理物表面より皮膜表面に連続的に金属クロムと窒化クロムの割合が変化した皮膜所謂傾斜組成の皮膜をも得ることができる。

【0012】以下に具体的な実施例によりその作用、効果を説明する。前述した方法により、母材が 17%Cr からなる SUS 材の窒化処理済みのベーン本体の摺動面（10R の円弧状表面）及びピストンリング外周摺動面（バレル状表面）に、各種の組成比の金属クロムと窒化クロムからなる皮膜を作成した。第一ターゲットの被処理物表面からの距離は約 50 mm であり、これは予備実験の結果、この窒素ガス圧では金属クロムのみが析出することを確認してある。また第二ターゲットの被処理物表面からの距離は約 100 mm、約 130 mm、約 160 mm の 3 点とした。この距離はやはり予備実験で夫々、 Cr_2N 型窒化クロムのみの皮膜、 Cr_2N 型窒化クロムと CrN 型窒化クロムの混合した皮膜、 CrN 型窒化クロムのみからなる皮膜が析出することを確認した距離である。皮膜の組織は X 線解析により、窒素濃度は E PMA で、また硬度はマイクロビッカース硬度計より測定した。作成条件と測定結果とを表 1 及び表 2 に示した。

【0013】

【表 1】

| コーティング条件 | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
|---|------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 第一ターゲットの被処理物から距離 第一ターゲットアーク電流 第二ターゲットの被処理物から距離 第二ターゲットアーク電流 窒素ガス圧 コーティング時間 | 第一ターゲットの被処理物から距離 | 50 mm | 50 mm | 50 mm |
| | 第一ターゲットアーク電流 | 100 A | 100 A | 100 A |
| | 第二ターゲットの被処理物から距離 | 100 mm | 130 mm | 160 mm |
| | 第二ターゲットアーク電流 | 200 A | 200 A | 200 A |
| | 窒素ガス圧 | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr |
| | コーティング時間 | 60 min | 60 min | 60 min |
| 結果 | 組織 | Cr, Cr ₂ N | Cr, Cr ₂ N, CrN | Cr, CrN |
| | 硬度 (Hmv) | 1600~2000 | 1600~2000 | 1600~2000 |
| | 窒素濃度 | 8 % | 12 % | 15 % |
| | 膜厚 | 15 μ m | 13 μ m | 11 μ m |

【0014】

【表2】

| コーティング条件 | | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---|------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 第一ターゲットの被処理物から距離 第一ターゲットアーク電流 第二ターゲットの被処理物から距離 第二ターゲットアーク電流 窒素ガス圧 コーティング時間 | 第一ターゲットの被処理物から距離 | 50 mm | 50 mm | 50 mm |
| | 第一ターゲットアーク電流 | 80 A | 150 A | 80 A |
| | 第二ターゲットの被処理物から距離 | 160 mm | 160 mm | 130 mm |
| | 第二ターゲットアーク電流 | 200 A | 200 A | 200 A |
| | 窒素ガス圧 | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr |
| | コーティング時間 | 60 min | 60 min | 60 min |
| 結果 | 組織 | Cr, CrN | Cr, CrN | Cr, Cr ₂ N, CrN |
| | 硬度 | 1700~2000 | 1500~1800 | 1600~2000 |
| | 窒素濃度 | 18 % | 6 % | 14 % |
| | 膜厚 | 10 μ m | 16 μ m | 12 μ m |

【0015】尚比較例として、従来より公知である窒化クロムのみからなる皮膜を作成し、その性質を上記と同様に測定した。作成条件と測定結果とを表3に示した。*

* 【0016】

【表3】

| コーティング条件 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|----------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 第一ターゲットの被処理物から距離 | 1 0 0 mm | 1 3 0 mm | 1 6 0 mm |
| | 第一ターゲットアーク電流 | 2 0 0 A | 2 0 0 A | 2 0 0 A |
| | 第二ターゲットの被処理物から距離 | 1 0 0 mm | 1 3 0 mm | 1 6 0 mm |
| | 第二ターゲットアーク電流 | 2 0 0 A | 2 0 0 A | 2 0 0 A |
| | 窒素ガス圧 | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr | 3×10^{-3} torr |
| コーティング時間 | | 6 0 min | 6 0 min | 6 0 min |
| 結 果 | 組 織 | Cr ₂ N | Cr ₂ N, CrN | CrN |
| | 硬 度 | 1800~2200 | 1800~2200 | 1800~2200 |
| | 窒素濃度 | 1 3 % | 1 9 % | 2 2 % |
| | 膜 厚 | 2 0 μ m | 1 8 μ m | 1 8 μ m |

【0017】(1) 摩耗実験

耐摩耗性について、科研式摩擦摩耗試験機を用い行なった。前記実施例及び比較例のペーン材より試料を切り出し、これをピンとし、相手ドラムをFC25材とし、荷重2kg、摩擦速度0.2 m/sec、潤滑液としてpH2.5の硫酸水溶液を用いて行なった。試験結果を図2に示す。同図より本皮膜は比較例1、2、3とも遜色無く、耐摩耗性に優れていることが理解されよう。

【0018】(2) 密着性試験

皮膜の柔軟性、密着性及び欠け易さの評価をピストンリングを用いて行なった。試料は実施例に記載のピストンリングである。その外周摺動面には実施例1から6までの皮膜及び比較例1から3の皮膜がコーティングされている。皮膜の評価は、図3に記載の様に、ピストンリング合い口部を夫々90度の方角へ移動させ、ピストンリング合い口反対側に振じりを発生させ、皮膜に欠け、剥離又は亀裂が発生した時の、合い口部夫々の移動量を角度で行なう。従って、数値が大きいほど、皮膜の密着性、柔軟性、靱性が高いといことができる。その結果を表4に示す。本発明の皮膜は、金属クロムの含有されない比較例の窒化クロムのみからなる皮膜に較べ、密着性、靱性に優れることが理解できよう。

【0019】

【表4】

| | 角 度 | 平 均 |
|-------|-------------------------|------|
| 実施例 1 | 7 6, 7 3, 7 4, 7 4, 7 4 | 74.2 |
| 実施例 2 | 7 5, 7 5, 7 4, 7 3, 7 3 | 74 |
| 実施例 3 | 7 0, 6 9, 7 0, 6 8, 6 9 | 69.2 |
| 実施例 4 | 6 8, 6 9, 6 9, 6 5, 6 6 | 67.4 |
| 実施例 5 | 7 0, 7 3, 7 7, 7 3, 7 5 | 73.6 |
| 実施例 6 | 7 0, 6 9, 6 9, 7 0, 7 1 | 69.8 |
| 比較例 1 | 6 5, 6 8, 7 0, 6 6, 7 0 | 67.8 |
| 比較例 2 | 7 0, 6 6, 6 3, 6 9, 6 4 | 66.4 |
| 比較例 3 | 6 4, 6 2, 6 4, 6 5, 6 6 | 64.2 |

* 【0020】

【発明の効果】金属クロム及び窒化クロムの混合物からなる複合組織である本願発明の耐摩耗性皮膜は、従来の窒化クロムのみからなる耐摩耗性皮膜と比較し、同等の耐摩耗性を示すとともに皮膜の密着性、柔軟性、靱性が高く、皮膜の剥離、亀裂が発生し難いという利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に使用したイオンプレーティング装置の1例を示した概略図である。

【図2】本願発明の実施例及び比較例による皮膜の摩耗試験結果を示したグラフ図である。

【図3】密着性試験に使用した評価法を示した図である。

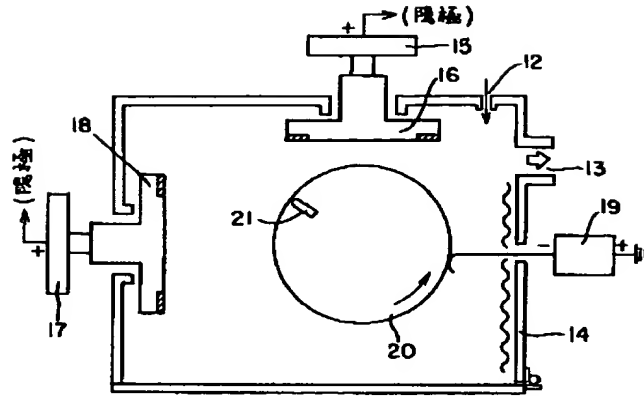
【符号の説明】

- 12 反応ガス入口
13 排気口
14 真空容器
15、17 アーク電源
16 第一ターゲット

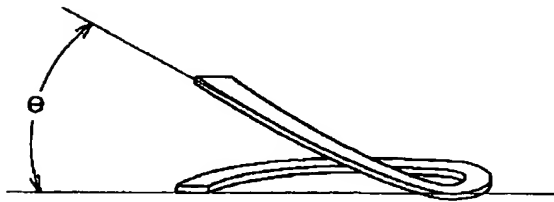
- * 18 第二ターゲット
19 バイアス電源
20 回転テーブル
21 被処理物本体

*

【図1】



【図3】



【図2】

